

⑤

Int CL²:

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



C 08 L 27/06

C 08 L 51/00

DT 25 57 828 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 57 828

⑫

Aktenzeichen: P 25 57 828.3-43

⑬

Anmeldetag: 22. 12. 75

⑭

Offenlegungstag: 8. 7. 76

⑯

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

27. 12. 74 Japan 148851-74

⑳

Bezeichnung:

Vinylchloridharzmasse

㉑

Anmelder:

Mitsubishi Rayon Co., Ltd, Tokio

㉒

Vertreter:

Hoffmann, E., Dr.-Ing.; Eitle, W., Dipl.-Ing.;
Hoffmann, K., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München

㉓

Erfinder:

Ide, Fumio; Kishida, Kazuo; Kobayashi, Jinpee; Ohtake (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DR. ING. E. HOFFMANN · DIPL. ING. W. ETILE · DR. RER. NAT. K. HOFFMANN
PATENTANWÄLTE

2557828

D-8000 MÜNCHEN 81 · ARABELLASTRASSE 4 · TELEFON (0811) 911087

27 599 Wt/My

MITSUBISHI RAYON CO., LTD.

T o k y o / Japan

Vinylchloridharzmasse

Die Erfindung betrifft eine transparente Vinylchloridharzmasse mit ausgezeichnetem Oberflächenglanz, die witterungsbeständig und schlagfest ist und enthält: 97 bis 60 Gew.-Teile eines Vinylchloridpolymeren und 3 bis 40 Gew.-Teile eines Ppropfcopolymeren (B), erhalten durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches aus einem aromatischen Vinylmonomeren und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe und anschließende Polymerisation in Anwesenheit des entstehenden polymeren Latex, eines Gemisches aus einem Alkylacrylat mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe unter Bildung eines Acrylelastomeren (A) in der ersten Stufe, wobei die Anteile an Alkylacrylat und an dem aromatischen Vinylmonomeren 50 bis 70 Gew.% bzw. 50 bis 30 Gew.% betragen, und wobei die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel 0,1 bis 5 Gew.-Teile insgesamt pro 100 Gew.-Teile der Summe des Alkylacrylats und des aromatischen Vinylmonomeren beträgt, und Ppropfpolymerisation in Anwesenheit des entstehenden Acrylelastomeren (A) von zuerst Methylmethacrylat und anschließend einem aromatischen Vinylmonomeren bei der zweiten Stufe, wobei die Anteile an Methylmethacrylat und aromatischem Vinylmonomeren 30 bis 80 Gew.% bzw. 70 bis 20 Gew.% betragen und

609828 / 0968

wobei die Gesamtmenge an Methylmethacrylat und aromatischem Vinylmonomeren, die verwendet wird, 70 bis 20 Gew.Teile pro 30 bis 80 Gew.Teile des Acrylelastomeren (A) beträgt.

Die Erfindung betrifft Vinylharzmassen mit sehr gutem Oberflächenglanz oder Transparenz, Wetterbeständigkeit und Schlagfestigkeit.

Obgleich Vinylchloridharz (das im folgenden als PVC bezeichnet wird) ein Harz für vielerlei Anwendungen ist, sind seine physikalischen Eigenschaften nicht vollständig zufriedstellend. Wird es allein verwendet, so ist seine Transparenz ausreichend, aber seine Schlagfestigkeit reicht nicht aus. Für die Verbesserung der Schlagfestigkeit wurden verschiedene Modifizierungsmittel vorgeschlagen, die dem PVC beigemischt werden, wie Methylmethacrylat-Butadien-Styrol(MBS)-Harz, Acrylnitril-Butadien-Styrol(ABS)-Harz, Äthylen-Vinyl-acetat(EVA)-Harz und chloriertes Polyäthylenharz. Die entstehenden Massen besitzen jedoch eine verschlechterte Transparenz und Wetterbeständigkeit, obgleich ihre Schlagfestigkeit verbessert ist. Zur Verbesserung der Wetterbeständigkeit und der Schlagfestigkeit wurde ein Harz vorgeschlagen, das einen vernetzten Acrylester als elastomere Komponente enthält. Zur weiteren Verbesserung der Schlagfestigkeit wurde vorgeschlagen, ein Elastomer zu verwenden, das eine Doppelschichtstruktur mit einer Außenhülle aus einem Acrylester und einem Polymeren mit einer hohen Glasübergangstemperatur als Kern besitzt. Weiterhin ist es Harz bekannt, das durch Ppropfpolymerisation von Vinylchlorid, Styrol, Methylmethacrylat oder Acrylnitril in Anwesenheit des vernetzten Doppelschichtacrylester-Elastomeren erhalten wird. Diese Massen verschlechtern die Transparent des PVC, obgleich die Wetterbeständigkeit und die Schlagfestigkeit verbessert werden. Zur Verbesserung der Transparenz und Schlagfestigkeit wird in der US-PS 3 763 279 ein Harz vorgeschlagen, bei dem

das Vinylchlorid auf ein Elastomer pffropfpolymerisiert wird, das eine vernetzte Doppelschicht besitzt und eine Außenhülle aus einem Acrylester und einen Styrolkern aufweist. Damit die entstehende Masse eine gute Transparenz besitzt, ist es jedoch erforderlich, den Acrylestergehalt des Doppelschichtelastomeren auf 44 bis 48 Gew.% zu beschränken; diese Menge ist jedoch für eine gute Schlagfestigkeit ungenügend. Weiterhin ist es schwierig, aus einer solchen Doppelschichtelastomermasse eine Vinylchloridharzmasse herzustellen, die einen guten Oberflächenglanz aufweist.

Die Anmelderin hat Massen aus elastomeren Polymeren und Pffropfcopolymeren, Polymerisationsverfahren und die Eigenschaften der elastomeren Polymeren und Pffropfcopolymeren untersucht und gefunden, daß ein modifiziertes Harz mit dem gleichen Oberflächenglanz, wie PVC, und mit guter Beständigkeit gegenüber Verwitterung und Schlagbeanspruchung unter Beibehaltung der guten Transparenz erhalten werden kann durch Pffropfpolymerisation von zuerst Methylmethacrylat und anschließend einem aromatischen Vinylmonomer in Anwesenheit eines elastomeren Acryllatex mit Doppelschicht, der durch Verwendung eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels mit einer oder mehreren Allylgruppen im Molekül gebildet wird.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Vinylchloridharzmasse mit günstigem Oberflächenglanz und Transparenz und mit ausreichender Beständigkeit gegenüber Verwitterung und Schlageinfluß zu schaffen.

Gegenstand der Erfindung ist eine Vinylchloridharmasse mit gutem Oberflächenglanz, guter Transparenz und Wetterbeständigkeit und guter Schlagfestigkeit, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie enthält: 97 bis 60 Gew.Teile eines Vinylchloridpolymeren und 3 bis 40Gew.Teile eines Pffropfcopolymeren (B), erhalten durch Emulsionspolymerisation eines Ge-

misches aus einem aromatischen Vinylmonomeren und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe, dann Polymerisation in Anwesenheit des entstehenden Polymerlatex eines Gemisches aus einem Alkylacrylat mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe unter Bildung eines Acrylelastomeren (A) in der ersten Stufe, wobei die Anteile an Alkylacrylat und an aromatischem Vinylmonomer 50 bis 70 Gew.% bzw. 50 bis 30 Gew.% betragen und wobei die Menge an verwendetem Vernetzungsmittel insgesamt 0,1 bis 5 Gew.Teile/100 Gew.Teile sowohl an Alkylacrylat als auch an aromatischem Vinylmonomer beträgt, und Ppropfpolymerisation in Anwesenheit des entstehenden Acrylelastomeren (A) zuerst von Methylmethacrylat und anschließend von einem aromatischen Vinylmonomer in der zweiten Stufe, wobei die Anteile an Methylmethacrylat und an aromatischem Vinylmonomer 30 bis 80 Gew.% bzw. 70 bis 20 Gew.% betragen und wobei die Gesamtmenge an Methylmethacrylat und an aromatischem Vinylmonomer, die verwendet wird, 70 bis 20 Gew.Teile/30 bis 80 Gew.Teile beträgt, bezogen auf das Acrylelastomer (A).

Zur Herstellung des Ppropfcopolymeren (B), das in den erfundungsgemäßen Vinylchloridharzmassen bei der ersten Stufe verwendet wird, wird ein Acrylelastomeres (A) durch Emulsionspolymerisation eines aromatischen Vinylmonomeren und eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels mit mindestens einer Allylgruppe hergestellt, und dann wird ein Gemisch aus dem Alkylacrylat und dem gleichen polyfunktionellen Vernetzungsmittel wie oben in Anwesenheit des entstehenden polymeren Latex polymerisiert.

Als aromatische Vinylmonomere können Styrol und andere verwandte Monomere wie Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, Bromstyrol u.ä. verwendet werden. Als Alkylacrylate können

solche mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe verwendet werden, wie beispielsweise Äthylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, Hexylacrylat, n-Octylacrylat, 2-Äthylhexylacrylat usw. Diese Monomeren werden allein oder im Gemisch verwendet.

Das polyfunktionelle Vernetzungsmittel sollte eine oder mehrere Allylgruppen im Molekül haben, damit die Transparenz, der Oberflächenglanz und die Schlagbeständigkeit verbessert werden. Solche polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit einer oder mehreren Allylgruppen im Molekül sind beispielsweise Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylitaconat und Diallylphtalat. Von diesen sind Allylmethacrylat und Triallylcyanurat am meisten bevorzugt.

Vernetzungsmittel, die keine Allylgruppe enthalten, wie Divinylbenzol und Diacrylat- oder Dimethacrylatester von mehrwertigen Alkoholen, sind weniger wirksam bei der Transparenz- und Oberflächenglanzverbesserung. Der Grund hierfür ist nicht ganz bekannt, man nimmt jedoch an, daß solche Vernetzungsmittel wie Diacrylatester bei der Vernetzung von Styrolpolymeren wirksam sind; da aber ein Quellen der Doppelschichtelastomeren, die durch Polymerisation eines Acrylesters auf das Styrolpolymer erhalten werden, hoch ist, wird die Vernetzung der Schicht aus Acrylesterpolymer mit solchen Vernetzungsmitteln ungenügend. Werden Methylmethacrylat und ein aromatisches Vinylmonomer auf das Doppelschichtelastomer ppropfpolymerisiert, so ist die Ppropfreaktion nicht ausreichend, verglichen mit der Verwendung eines polyfunktionellen Vernetzungsmittels mit Allylgruppen.

Die Menge an zuvor angegebenem polyfunktionellem Vernetzungsmittel mit Allylgruppen beträgt 0,1 bis 5 Gew.Teile/100 Gew.-Teile der Summe an Alkylacrylat und aromatischem Vinylmonomer.

Wird es in einer Menge unter 0,1 Teilen verwendet, so ist die Vernetzungswirksamkeit ungenügend, wohingegen das entstehende Elastomer seine Elastizität verliert und spröde wird und der Vinylchloridmasse keine Schlagfestigkeit verleiht, wenn die Menge über 5 Teilen liegt. Die Gewichtsverhältnisse von polyfunktionellem Vernetzungsmittel zu aromatischem Vinylmonomer und Alkylacrylat betragen bevorzugt 0,2 bis 1,5 und 0,2 bis 1,0. Das oben angegebene Vernetzungsmittel kann zusammen mit einem Vernetzungsmittel ohne Allylgruppe verwendet werden, wobei die Menge des letzteren bis zu 0,2 Gew. Teile/100 Gew. Teile der Summe an Alkylacrylat und aromatischem Vinylmonomer betragen kann.

Das Emulgiermittel, das bei der Herstellung des Acrylelastomeren (A) verwendet wird, kann ein übliches oberflächenaktives Mittel der anionischen, nichtionischen oder kationischen Art sein. Von diesen Arten ist die anionische Art bevorzugt wegen der Stabilität des entstehenden polymeren Latex. Der verwendete Polymerisationsinitiator kann ein üblicher wasserlöslicher anorganischer Initiator sein wie ein Persulfat, Perborat oder eine ähnliche Verbindung. Diese Verbindungen können allein oder zusammen mit einem Sulfit, Hydrogensulfit oder Thiosulfat unter Bildung eines Redoxsystems verwendet werden. Andere Redoxsysteme, wie organische Hydroperoxid-Eisen(II)-salz und organisches Hydroperoxid-Natriumformaldehyd-Sulfoxylat und Azoverbindungen, können ebenfalls verwendet werden.

Die Emulsionspolymerisation kann bei irgendeiner Temperatur über der Zersetzungstemperatur des verwendeten Initiators durchgeführt werden, bevorzugt beträgt sie 60 bis 80°C im Hinblick auf die Polymerisationszeit. Beide Vernetzungspolymerisationen können durch Zugabe der gesamten Mischung aus polyfunktionellem Vernetzungsmittel und Monomer auf einmal oder unter kontinuierlicher Zugabe der gesamten Mischung oder

eines Teils der Mischung durchgeführt werden. Im Hinblick auf die Stabilisation der Polymerisation und die Verschwen- dung der Polymerisationswärme ist es bevorzugt, die Polymeri- sation durchzuführen, während man die Mischung kontinuier- lich zugibt. Der Teilchendurchmesser des elastomeren Latex beeinflußt die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Vinyl- chloridharzmasse stark, da dadurch die Teilchengröße des Modifizierungsmittels, das in dem Vinylchloridpolymer disper- giert ist, bestimmt wird. Wenn die Teilchengröße des Modifi- zierungsmittels zu klein ist, wird die Schlagfestigkeit nicht verbessert, wohingegen, wenn sie zu groß ist, die Trans- parenz verschlechtert wird. Ein bevorzugter Teilchendurch- messer des elastomeren Latex liegt im Bereich von 0,07 bis 0,25 μ. Auf diese Weise erhält man ein Acrylelastomer (A) mit einer Doppelschichtstruktur mit einem Kern aus dem Poly- mer, das aus einem aromatischen Vinylmonomer und dem zuvor beschriebenen polyfunktionellen Vernetzungsmittel gebildet ist, und einer Außenhülle aus einem Polymer, das aus einem Alkylacrylat und dem polyfunktionellen Vernetzungsmittel ge- bildet ist.

Obgleich es für die Transparent bevorzugt ist, die Zusam- mensetzung des Acrylelastomeren (A) so zu regulieren, daß sein Brechungsindex so weit wie möglich dem des Vinylchlorid- polymeren gleicht, sollte die Zusammensetzung so sein, daß das Elastomere eine ausreichende Elastizität für die Ent- wicklung der gewünschten Schlagfestigkeit besitzt. Da die Transparenz durch die Art des Ppropfcopolymeren (B), das unter Verwendung des Elastomeren erhalten wird, beeinflußt wird, ist es möglich, die Transparenz von Vinylchloridharz aufrechtzuerhalten und die anderen Eigenschaften der Vinyl- chloridharzmasse zu verbessern, indem man die gesamte Zusam- mensetzung des Ppropfcopolymeren (B) auf die oben erwähnte spezifische Art einstellt. Mit einem gesteigerten Einfluß des Alkylacrylats in der Zusammensetzung von Acrylelastomer

(A) besitzt die entstehende Vinylchloridharzmasse eine höhere Schlagfestigkeit, aber die Transparenz ist niedriger, wohingegen bei Überwiegen eines aromatischen Vinylmonomeren die Transparenz der Harzmasse zunimmt, aber die Schlagfestigkeit verschlechtert wird. Zur Herstellung einer Vinylchloridharzmasse, bei der ein geeigneter Ausgleich zwischen Transparenz und Schlagfestigkeit vorliegt, sollte das Acrylelastomer(A) eine solche Zusammensetzung besitzen, daß der Alkylacrylat-Gehalt 50 bis 70 Gew.% und der Gehalt an aromatischem Vinylmonomer 50 bis 30 Gew.% beträgt. Selbst, wenn die Zusammensetzung des Elastomeren innerhalb des oben angegebenen Bereichs gehalten wird, wird die Schlagfestigkeit der Harzmasse nicht verbessert, wenn ein Elastomer, das durch Random-Copolymerisation eines Alkylacrylats und eines aromatischen Vinylmonomeren erhalten wurde, oder wenn ein Elastomer mit einem Kern aus Alkylacrylat und einer Außenhülle aus aromatischem Vinylmonomer verwendet werden.

Bei der zweiten Stufe wird ein Ppropfcopolymer (B) durch Ppropfpolymerisation zuerst von Methylmethacrylat und anschließend von einem aromatischen Vinylmonomer in den angegebenen Verhältnissen in Anwesenheit des Acrylelastomeren (A) hergestellt. Eine Vinylchloridharzmasse mit ausgezeichnetem Oberflächenglanz und guter Transparenz und guter Wetterbeständigkeit und Schlagfestigkeit kann unter Verwendung des oben erwähnten Ppropfcopolymeren (B) erhalten werden.

Das Ppropfcopolymer (B) wird durch Ppropfpolymerisation von 70 bis 20 Gew.Teilen der Monomeren in Anwesenheit von 30 bis 80 Gew.Teilen (als Feststoffgehalt) an Acrylelastomer (A) hergestellt. Wenn der Gehalt an Elastomer unter 30 Gew.Teilen liegt, ist die Wirkung des Ppropfcopolymeren, die Schlagfestigkeit der Vinylchloridharzmasse zu verbessern, schlechter, und wenn er über 80 Gew.Teilen liegt, treten bei der Koagulationsstufe und beim Trocknen des Ppropfcopolymeren Schwierigkeiten auf, und eine Vinylchloridharzmasse mit wesentlich

schlechterer Verarbeitbarkeit und verschlechterter Schlagfestigkeit wird erhalten.

Das erfindungsgemäße Ppropfcopolymer (B) wird durch Ppropfpolymerisation in zwei aufeinanderfolgenden Stufen hergestellt, zuerst von 30 bis 80 Gew.% Methylmethacrylat und anschließend von 70 bis 20 Gew.% an aromatischem Vinylmonomer. Die aromatischen Vinylmonomeren, die verwendet werden, sind Styrol, welches bevorzugt ist, α -substituierte Styrole, am Kern substituierte Styrole und Derivate davon, wie Vinyltoluol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol u.ä. Je höher der Anteil an Methylmethacrylat in den Ppropfmonomeren ist, umso niedriger sind die Schlagfestigkeiten und umso schlechter ist die Transparenz, und der Oberflächenglanz des Bahnenmaterials wird verschlechtert, wohingegen bei höherem Gehalt an aromatischem Vinylmonomer die Verträglichkeit des Ppropfcopolymeren mit einem Vinylchloridpolymer schlechter wird, und dies ergibt eine Verschlechterung in der Schlagfestigkeit und Transparenz. Es ist weiterhin möglich, ein sog. dreistufiges Ppropfpolymerisationsverfahren zu verwenden, bei dem ein Teil des Methylmethacrylats in der dritten Stufe nach Beendigung der Ppropfpolymerisation des aromatischen Vinylmonomeren bei der zweiten Stufe ppropfpolymerisiert wird.

Beide Ppropfpolymerisationen können je ablaufen, indem man das Monomer auf einmal oder kontinuierlich oder periodisch zugibt. Wird die Ppropfpolymerisation durchgeführt, indem man das Methylacrylat und das aromatische Vinylmonomer gleichzeitig zugibt, so verschlechtern sich die Transparenz der Vinylchloridharzmasse und die Oberflächeneigenschaften des Bahnenmaterials und die Wetterbeständigkeit. Wird andererseits die Ppropfpolymerisation zuerst mit einem aromatischen Vinylmonomer und dann mit Methylmethacrylat durchgeführt, so erscheint eine große Anzahl von nichtgeschmolzenen Polymerteilchen (Fischaugen) auf der Oberfläche des Bahnenmaterials,

das aus der Vinylchloridharzmasse hergestellt wird, und dadurch werden die Oberflächeneigenschaften eines solchen Bahnenmaterials verschlechtert.

Die Ppropfpolymerisation kann entweder anschließend an die Bildung des Elastomeren (A) oder getrennt in einem anderen Reaktor bei üblichen Bedingungen für die Emulsionspolymerisation mit oder ohne Zugabe eines Initiators, Kettenübertragungsmittels, Vernetzungsmittels usw. durchgeführt werden. Diese Zusatzstoffe können gleich oder unterschiedlich sein, wie sie zur Herstellung des Elastomeren (A) verwendet werden. Der Latex aus dem so gebildeten Ppropfcopolymer (B) wird beispielsweise durch Aussalzen koaguliert, gewaschen, getrocknet und bevorzugt pulverisiert.

Die erfindungsgemäße Harzmasse enthält 3 bis 40 Gew. Teile des so gebildeten Ppropfcopolymeren (B) und 97 bis 60 Gew.-Teile an Vinylchloridpolymer. Geeignete Vinylchloridpolymere sind nicht nur Polyvinylchlorid, sondern ebenfalls Vinylchloridcopolymeren, die 70 Gew.% oder mehr an Vinylchlorid enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise Vinylbromid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Acrylester und Methacrylester.

Das Ppropfcopolymer (B) und das Vinylchloridpolymer, beide bevorzugt in Pulverform, werden mit beispielsweise einer Bandmischvorrichtung, einer Henschel-Mischvorrichtung oder ähnlichen Mischvorrichtungen vermischt und nach bekannten Vermahlungsverfahren wie auf einer Mischwalze, einer Banbury-Mischvorrichtung, einem Extruder oder auf Spritzgußvorrichtungen verformt. Gegebenenfalls können übliche Stabilisatoren, Weichmacher, Verarbeitungshilfsmittel und Farbstoffe während des Mischens zugegeben werden. Wenn die Menge an Ppropfcopolymer (B) in der Endmasse unter 3 Gew. Teilen liegt, ist die Schlagfestigkeit niedrig, wohingegen, wenn die Menge über

40 Gew. Teilen liegt, die ausgezeichneten Eigenschaften des Vinylchloridpolymeren verlorengehen, und eine überschüssige Zugabe ist somit unwirtschaftlich.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teile und Prozentgehalte sind, sofern nicht anders angegeben, durch das Gewicht ausgedrückt.

Beispiel 1

(A) Herstellung eines Acrylelastomerlatex

In 180 Teilen ionenausgetauschtem Wasser, welches mit Stickstoff zum Luftersatz behandelt wurde und sich in einem Reaktor befindet, werden 0,5 Teile Dioctylsulfosuccinat als Emulgiermittel und 0,3 Teile Kaliumpersulfat gelöst. Zu der entstehenden Lösung gibt man bei 70°C tropfenweise im Verlauf von 60 Minuten eine flüssige Monomerenmischung aus 47,5 Teilen Styrol und 1,0 Teil Allylmethacrylat, so daß die Polymerisation ablaufen kann. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wird die Reaktionsmischung 1 Stunde bei der gleichen Temperatur gehalten, bis die Polymerisation beendet ist. Die Umwandlung beträgt 95% und der durchschnittliche Teilchendurchmesser des entstehenden Latex beträgt 0,08 µ.

Der so gebildete Latex wird bei 70°C gehalten und ohne Zugabe eines frischen Emulgiermittels gibt man tropfenweise im Verlauf von 60 Minuten eine Monomerlösungsmischung zu, die 10 Teile ionenausgetauschtes Wasser, 0,3 Teile Kaliumpersulfat, 52,5 Teile n-Butylacrylat und 0,5 Teile Allylmethacrylat enthält, so daß die Polymerisation ablaufen kann. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wird die Reaktionsmischung weiter bei der gleichen Temperatur 1 Stunde bis zur Beendigung der Polymerisation gehalten. Die Umwandlung beträgt 96% und der entstehende elastomere Latex besitzt einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,115 µ.

und einen Gelgehalt von 88,5% und einen Quellgrad von 6,1.

Der Gelgehalt und der Quellgrad des elastomeren Latex werden bestimmt, indem man eine Probe des Latex in einer Petrischale trocknet, einen Teil, W_0 (g), des getrockneten Latex in Methyläthylketon bei 30°C während 48 Stunden eintaucht und das Gewicht, W_1 (g), der gequollenen Probe und das Gewicht, W_2 (g), der trockenen Probe bestimmt.

$$\text{Gelgehalt (\%)} = \frac{W_2}{W_0} \times 100$$

$$\text{Quellgrad} = \frac{W_1}{W_2}$$

(B) Herstellung des Ppropfcopolymeren.

In einen Reaktor gibt man 70 Teile (ausgedrückt als Feststoff) des Acrylelastomerlatex, erhalten nach (A), 200 Teile Wasser (Gesamtwasser im Latex plus Wasser, das zur Lösung von Kaliumpersulfat verwendet wird) und 0,3 Teile Kaliumpersulfat. Zu der entstehenden, bei 70°C gehaltenen Mischung gibt man tropfenweise im Verlauf von 30 Minuten 15 Teile Methylmethacrylat, so daß die Polymerisation ablaufen kann. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wird das Reaktionsgemisch bei der gleichen Temperatur eine weitere Stunde bis zur Beendigung der Polymerisation gehalten. Zu der Polymerisationsmischung gibt man tropfenweise im Verlauf von 30 Minuten 15 Teile Styrol, so daß die Polymerisation fortschreiten kann. Nach Beendigung der tropfenweisen Zugabe wird die Polymerisationsmischung weitere 10 Minuten bis zur Beendigung der Polymerisation stehengelassen. Die Umwandlung beträgt 96% oder mehr und der entstehende Ppropfcopolymer latex besitzt einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 0,145 μ.

Der so erhaltene Ppropfcopolymerlatex wird durch Aussalzen mit einer wässrigen Aluminiumchloridlösung koaguliert, gewaschen, dehydratisiert und getrocknet, wobei man ein Harz in Pulverform erhält.

(C) Herstellung einer Vinylchloridharzmasse

Unter Verwendung einer Henschel-Mischvorrichtung werden 10 Teile Ppropfcopolymer, erhalten in (B), 100 Teile Vinylchloridpolymer mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 700, 3,0 Teile Dibutylzinnmaleat, 2,0 Teile Dioctylphthalat und 1,5 Teile Schmiermittel vermischt, bis die Temperatur 115°C erreicht, wobei man eine einheitliche Mischung erhält. Die entstehende Vinylchloridharzmasse wird 5 Minuten mit einer Mischwalze, die bei 170°C gehalten wird, vermahlen und dann bei 180°C und einem Druck von 150 kg/cm² während 5 Minuten unter Druck verformt, wobei man Testproben für die Prüfung der Schlagfestigkeit, der Lichtdurchlässigkeit und der Trübung herstellt. Die Schlagfestigkeit wird nach dem in JIS K 6745 spezifizierten Verfahren bestimmt und die Lichtdurchlässigkeit und die Trübung werden nach den in JIS K 6714 (Probendicke: 2 mm) spezifizierten Verfahren bestimmt.

Andere Acrylelastomerlatices werden auf gleiche Weise wie in (A) beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß Styrol und n-Butylacrylat in den in Tabelle I angegebenen Teilen verwendet werden. Unter Verwendung dieser Latices werden Vinylchloridharzmassen und Testproben nach den gleichen Verfahren, wie sie in (B) und (C) verwendet wurden, hergestellt.

Die Zusammensetzung der Acrylelastomeren und die Eigenschaften der Vinylchloridharzmassen, die daraus hergestellt werden, sind in Tabelle I angegeben. In Tabelle I bedeutet "St" Styrol und "BuA" bedeutet n-Butylacrylat.

2557828

Tabelle I

Versuch Nr.	St, %	Bua, %	Elastomerzusammensetzung			Trübung, %
			Vinylchloridharzmasse	Copoly-Schlagfestigkeit, kg.cm/cm ²	Gesamtdurchlässigkeit, %	
1 (Vergleich)	0	100	9,5	20,2	95,9	
2 (erfindungsgemäß)	30	70	20,3	72,5	28,9	
3 ("")	40	60	19,0	79,1	18,7	
4 ("")	47,5	52,5	17,5	82,8	13,1	- 14 -
5 (Vergleich)	55	45	7,5	84,5	12,7	
6 ("")	70	30	5,4	86,4	10,1	

609828 / 0968

Aus Tabelle I ist erkennbar, daß durch eine Erhöhung im Styrolgehalt die Transparenz verbessert wird, wohingegen die Schlagfestigkeit verschlechtert wird. Bei einer Erhöhung des n-Butylacrylatgehalts wird die Schlagfestigkeit verbessert und die Transparenz verschlechtert. Es werden keine Harzmassen mit gut ausgeglichenen Eigenschaften aus Elastomeren erhalten, die Zusammensetzungen besitzen, die außerhalb der angegebenen Bereiche liegen.

B e i s p i e l 2

Zwei Arten von Acrylelastomeren werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(A) beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß Styrol und n-Butylacrylat gleichzeitig random-copolymerisiert werden oder daß n-Butylacrylat zuerst unter Bildung des Kerns polymerisiert wird und daß dann Styrol unter Bildung der Hülle polymerisiert wird. Anschließend wird das gleiche Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt, wobei man Vinylchloridharzmassen mit den in Tabelle II angegebenen Eigenschaften erhält. In Tabelle II sind die am Kopf jeder Spalte angegebenen Temperaturen diejenigen, bei denen die Charpy Schlagfestigkeitsversuche durchgeführt werden.

Tabelle II

Versuch Nr.	Kern	Hülle	Elastomerzusammensetzung				Charpy Schlagfestigkeit, kg.cm/cm ²	Vinylchloridharzmasse
			20°C	0°C	-10°C	-20°C		
4 (Erfindungsgemäß)	47,5 (St)	52,5 (BuA)	17,5	13,8	9,5	7,1		
7 (Vergleich)	47,5/52,5 (St/BuA)		14,3	7,3	5,0	3,5		
8 ("")	52,5 (BuA)	47,5 (St)	5,4	3,6	3,6	3,4		

609828 / 0968

Aus Tabelle II ist erkennbar, daß eine hohe Schlagfestigkeit unter Verwendung des erfindungsgemäßen Elastomeren mit Doppelschichtstruktur mit einem Kern aus einem aromatischen Vinylmonomer und einer Hülle aus einem Alkylacrylat erhalten wird, wohingegen nur eine geringe Schlagfestigkeit erhalten wird, wenn ein Elastomer mit Umkehrdoppelschichtstruktur oder ein Elastomer eines Random-Copolymeren verwendet wird.

Beispiel 3

Verschiedene Acrylelastomere werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(A) beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß die Arten und Mengen der Vernetzungsmittel, wie in Tabelle III, variiert werden, wobei der Anteil an Vernetzungsmittel zu Styrol gleich ist wie der zu n-Butylacrylat. In Tabelle III sind der Quellgrad und die Gelgehalte der entstehenden Elastomeren und die Eigenschaften der auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhaltenen Vinylchloridharzmassen angegeben. In Tabelle III bedeuten

TAIC Triallylisocyanurat
AA Allylacrylat
AMA Allylmethacrylat
DVB Divinylbenzol und
DEGDA Diäthylenglykol-diacrylat

und die Menge (in Teilen) des Vernetzungsmittels bezieht sich auf 100 Teile der gesamten Monomeren.

Tabelle III

Versuch Nr.	Elastomer		Vinylchloridharzmasse			
	Vernetzungs- mittel, Teile	Quell- grad	Gel- gehalt, %	Charpy Schlagfe- stigkeit, kg/cm ²	Gesamt- durch- lässigkeit, %	Trübung, %
9 (Erfindungsgemäß)	TAIC 1	8,4	89,1	15,4	79,5	17,9
10 (")	AA 1	6,0	89,0	16,5	81,4	13,9
11 (")	AMA 0,1	25,7	74,1	8,0	79,3	24,5
12 (")	AMA 0,5	8,4	85,0	18,7	82,5	18,7
13 (")	AMA 0,1	6,1	88,5	17,5	82,8	13,1
14 (")	AMA 2,0	5,5	90,0	15,8	82,3	19,6
15 (")	AMA 5,0	4,5	94,0	12,0	81,5	22,5
16 (Vergleich)	AMA 0	∞	0	2,7	40,0	80,4
17 (")	AMA 10,0	3,6	97,5	5,3	70,1	33,2
18 (")	DVB 1,0	17,2	85	14,5	68,1	27,0
19 (")	DEGDA 1,0	19,0	75	12,8	52,0	64,5

609828 / 0968

Beispiel 4

Acrylelastomere werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(A) beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß 40 Teile Styrol und 60 Teile verschiedener Alkylacrylate, wie in Tabelle IV angegeben, verwendet werden. Die Eigenschaften der auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhaltenen Vinylchloridharzmassen sind in Tabelle IV angegeben. In Tabelle IV bedeuten

- MA Methylacrylat
- EA Äthylacrylat
- 2EHA 2-Äthylhexylacrylat

Tabelle IV

Versuch Nr.	Für die Elastomerherstellung verwendetes Alkylacrylat	Vinylchloridharzmasse	Charpy-Schlagfestigk., kg/cm ²	Gesamt-durchlässigkeit%, %	Trübung%
20(Vergleich)	MA	6,5	80,1	17,6	
21(erfindungsgem.)	EA	15,7	79,0	18,3	
22(" ")	2EHA	19,8	79,3	18,5	

Beispiel 5

Pfropfcopolymere werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(B) beschrieben hergestellt, wobei man den elastomeren Latex verwendet, der in Beispiel 1(A) hergestellt wurde, und unterschiedliche Anteile an den aufzupfropfenden Monomeren verwendet, wobei die Gesamtmenge an elastomerem Latex (ausgedrückt als Feststoffe), Styrol (St) und Methylmethacrylat (MMA) 100 Teile beträgt. Die Eigenschaften der auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1(C) beschrieben hergestellten Vinylchloridharzmassen, unter Verwendung der entstehenden Pfropfcopolymeren, sind in Tabelle V angegeben.

2557828

- 20 -

Tabelle V

Versuch Nr.	Elastomer, gepfropftes Monomer			Vinylchloridharzmasse		
	Teile, aus- gedrückt als Fest- stoffe	MMA, Teile	St, Teile	Charpy- Schlagfe- stigkeit, kg.cm/cm ²	Gesamt- durchläs- sigkeit, %	Trübung, %
23 (Vergleich)	10	45	45	3,2	88,1	19,8
24 (erfindungsgem.)	30	35	35	6,3	85,2	17,5
25 (")	50	25	25	12,4	83,6	15,2
4 (")	70	15	15	17,5	82,8	13,1
26 (")	80	10	10	19,2	80,5	15,0

609828 / 0968

Beispiele 6

Pfropfcopolymere werden auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1(B) beschrieben unter Verwendung von 70 Teilen (ausgedrückt als Feststoffe) des in Beispiel 1(A) hergestellten Latex hergestellt, und dann werden Styrol (St) und Methylmethacrylat (MMA) random-copolymerisiert oder zuerst Styrol pfropf-copolymerisiert und dann Methylmethacrylat. Vinylchloridharzmassen werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben unter Verwendung der so erhaltenen Pfropfcopolymeren hergestellt. Die entstehenden Harzmassen werden durch Extrudieren mit einem 40 mm Ø Extruder mit einer T-Düse unter Bildung eines Bahnenmaterials, 0,3 mm dick, verformt und dann werden die Oberflächeneigenschaften und die Transparenz bewertet. Jedes der Bahnenmaterialien wird bei 180°C und einem Druck von 150 kg/cm² druckverformt (während 5 Minuten), wobei man Formkörper herstellt (Preßfolien), deren Schlagfestigkeit, Transparenz und Trübung bestimmt werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Zum Vergleich wird ein Vinylchlorid-Pfropfpolymer durch Polymerisation von Vinylchlorid allein anstelle von Styrol und Methylmethacrylat hergestellt. Eine Harzmasse, die unter Verwendung des Vinylchlorid-Pfropfpolymeren erhalten wird, wird auf gleiche Weise wie oben beschrieben geprüft und die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle VI angegeben.

Das Vinylchlorid-Pfropfpolymer wird auf folgende Weise hergestellt. In einen Autoklaven gibt man nach dem Spülen mit Stickstoff zum Ersatz der Luft 70 Teile (ausgedrückt als Feststoffe) des elastomeren Latex, erhalten gemäß Beispiel 1(A), 200 Teile ionenausgetauschtes Wasser, 0,5 Teile Kaliumpersulfat, 0,05 Teile Dinatriumhydrogenphosphat und 30 Teile Vinylchlorid. Der Autoklav wird auf 70°C erwärmt und dabei gehalten. Nachdem der Druck 0,7 kg/cm² erreicht hat, wird der

2557828

- 22 -

Autoklav abgekühlt und nichtumgesetztes Vinylchlorid wird abgeblasen. Das Reaktionsgemisch wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(B) beschrieben behandelt, wobei man ein Harz in Pulverform erhält.

609828 / 0968

2557828

Tabelle VI

Versuch Nr.	Elastomer, Teile, aus- gedrückt als Feststoffe	gepropftes Monomer	Vinylchloridharzmasse						Preßfolie
			erste Stufe, Teile	zweite Stufe, Teile	Oberflächeneigenschaften des Bahnenmaterials	Charpy Trübung	Gesamt durchlässigkeit.	Trübung	
	F.A.	Glanz	Gesamt durchlässigkeit.	% (1)	fest.	kg.cm/cm ²	% (2)		
4 (erfindungsgem.)	70	MMA 15	St 15	◎	◎	91,0	7,4	18,1	82,8
27 (Vergl.)	70	MMA/St 15/15	-	◎	○-Δ	80,4	21,6	11,4	73,4
28 (")	70	St 15	MMA 15	△-X	○	89,5	8,3	17,5	82,5
29 (")	70	VCL 30	-	△	○-Δ	87,5	13,5	13,5	75,5

609828 / 0968

Bemerkungen: Bewertung der Oberflächeneigenschaften: ◎ > ○ > Δ > △ > ▲ - X
 F.A. = Fischauge: nichtgeschmolzene Polymerteilchen in der Oberfläche d. Bahnenmat.
 {1} Dicke des Bahnenmaterials = 0,3 mm
 {2} Dicke des Bahnenmaterials = 2 mm

Wie aus Tabelle VI erkennbar ist, ist es überraschend, daß selbst, wenn zwei Ppropfpolymere mit gleicher Ppropfzusammensetzung und gleichem Brechungsindex verwendet werden, sie sehr unterschiedliche Transparenz ergeben, abhängig von dem Verfahren der Ppropfpolymerisation. Obgleich eine Harzmasse mit ausgezeichneter Transparenz und Schlagfestigkeit nach einem zweistufigen Ppropfpolymerisationsverfahren erhalten werden kann, werden die Transparenz und die Oberflächeneigenschaften durch Ppropfpolymerisation zuerst von Methylmethacrylat und dann Styrol auf erfundungsgemäße Weise weiter verbessert. Es wurde weiterhin gefunden, daß, wenn Vinylchlorid mit fast dem gleichen Brechungsindex wie dem eines Gemisches aus 1:1 Methylmethacrylat und Styrol ppropfpolymerisiert wird, eine Harzmasse erhalten wird, die wesentlich schlechter ist als die erfundungsgemäße Masse hinsichtlich der Transparenz und den Oberflächeneigenschaften des Bahnenmaterials.

Beispiel 7

Ein Ppropfcopolymer wird unter Verwendung von 70 Teilen (ausgedrückt als Feststoffe) des in Beispiel 1(A) hergestellten elastomeren Latex auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(B) beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß nach der Ppropfpolymerisation (15 - x) Teile Methylmethacrylat bei der ersten Stufe und 15 Teile Styrol bei der zweiten Stufe verwendet werden, x Teile Methylmethacrylat bei der dritten Stufe tropfenweise im Verlauf von 30 Minuten zugegeben werden, wobei die Polymerisation ablaufen kann, und daß man anschließend zur Beendigung der Polymerisation 60 Minuten stehenläßt. Unter Verwendung des so gebildeten Ppropfcopolymeren wird eine Vinylchloridharzmasse auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben erhalten. Ähnliche Harzmassen mit Elastomeren mit unterschiedlichen Ppropfzusammensetzungen werden hergestellt. Die Ergebnisse von Versuchen, die auf gleiche Weise wie in Beispiel 6 beschrieben durchgeführt werden, sind in Tabelle VII angegeben.

2557828

Tabelle VII

Elastomer, gepropftes Teile, aus- gedrückt 1. Stufe als Fest- stoffe	Monomer 2. Stufe MMA	Vinylchloridharzmasse			Preßfolie	Gesamt- durchl.	Trü- bung
		3. Stufe F.A.+Glanz+ MMA	Gesamt- durchl. % (1)	Charpy- Schlag- fest. kg.cm/cm ²			
30 (")	70	15	0	○	91,0	18,1	82,8
31 (")	70	10	5	○	91,3	18,3	83,0
32 (")	70	6	15	○	90,6	18,5	82,4
28 (Vergl.)	70	3	12	○	90,1	18,0	82,7
				△-X	89,5	17,5	82,5
				○	8,3		20,1

609828 / 0968

+ Bewertung gleich wie in Tabelle VI
 (1) und (2) sind gleich wie in Tabelle VI

Aus Tabelle VII ist erkennbar, daß eine Vinylchloridharzmasse mit ausgezeichneten Oberflächeneigenschaften ebenfalls erhalten werden kann, wenn ein dreistufiges Propfpolymerisationsverfahren durchgeführt wird.

B e i s p i e l 8

Vinylchloridharzmassen werden unter Verwendung von 70 Teilen (ausgedrückt als Feststoffgehalt) eines in Beispiel 1(A) erhaltenen elastomeren Latex auf gleiche Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß Methylmethacrylat und Styrol in unterschiedlichen Anteilen bei der Graftpolymerisation verwendet werden. In Tabelle VIII sind die Ergebnisse von Versuchen angegeben, die mit Bahnenmaterial und Testproben durchgeführt wurden, die aus jeder Harzmasse auf gleiche Weise wie in Beispiel 5 beschrieben hergestellt wurden.

Tabelle VIII

Versuch Nr.	geprüftes Monomer 1. Stufe MMA, %	Monomer 2. Stufe St, %	Vinylchloridharzmasse		Gesamt- durch- lässigk. %		Trübung %
			Oberflächeneigen- schaften d. Beh- nennmaterials F.A.+ Glanz+	Charpy Schlag- festigk. 2 kg.cm/cm ²	Charpy Schlag- festigk. 2 kg.cm/cm ²	%	
33 (Vergleich)		20	80	○	○	6,4	26,3
34 (erfindungsgem.)	30	70	○	○-○	12,7	77,4	96,3
1 (")	50	50	○	○	18,1	82,8	27,3
35 (")	80	20	○-○	○	14,5	78,0	13,1
36 (Vergleich)	100	0	x	○-○	10,0	73,3	20,9
							25,7

+ die Bewertung ist die gleiche wie in Tabelle VI

6 0 9 8 2 8 / 0 9 6 8

Aus Tabelle VIII ist erkennbar, daß, wenn der Anteil an Styrol in gepropften Monomeren zu groß ist, die Transparenz wesentlich schlechter wird und daß weiterhin die Schlagfestigkeit vermindert wird, wohingegen, wenn der Anteil an Methylmethacrylat zu groß ist, eine große Anzahl an Fischaugen auf der Oberfläche des Bahnenmaterials gebildet wird, die die Oberflächeneigenschaften nachteilig beeinflussen.

Beispiel 9

Ein elastomerer Latex wird auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(A) beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß 40 Teile Styrol und 60 Teile n-Butylacrylat verwendet werden. Unter Verwendung des entstehenden elastomeren Latex werden Ppropfpolymeren auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(B) beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß 40% der gepropften Monomeren Methylmethacrylat und 60% Styrol sind; zum Vergleich wurde Vinylchlorid allein gepropft. Die Eigenschaften der Vinylchloridharzmassen, die unter Verwendung der obigen Ppropfpolymeren auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(C) hergestellt wurden, sind in Tabelle 9 zusammengestellt.

Tabelle IX

Versuch Nr.	gepfropftes Monomer	Vinylchloridharzmasse		
		Charpy Schlag- festig. kg/cm ²	Gesamt- durch- lässigk. %	Trübung %
37(erfindungsgem.)	MMA 40 St 60	19,0	80,5	16,4
38(Vergl.)	VCl 100	14,0	68,4	35,5

- VCl bedeutet Vinylchlorid

Aus Tabelle IX ist erkennbar, daß im Falle, wenn der Alkylacrylatgehalt des Elastomeren zu hoch ist, eine Harzmasse, die unter Verwendung eines Polymeren gebildet wird, das durch Propfen von Vinylchlorid auf ein solches Elastomer her-

gestellt wird, verschlechterte Transparenz zeigt (vergl. Versuch Nr. 29 in Tabelle VI), wohingegen die erfindungsgemäße Masse eine ausgezeichnete Transparenz und Schlagfestigkeit besitzt.

Vergleichsbeispiel

Vinylchloridharzmassen werden auf gleiche Weise wie in Beispiel 1(C) beschrieben hergestellt, ausgenommen, daß im Handel erhältliche Modifizierungsmittel für Vinylchloridharze, beispielsweise Methylmethacrylat-Butadien-Styrol-Harz (MBS) und chloriertes Polyäthylen (ClPE), anstelle des in Beispiel 1(B) hergestellten Ppropfcopolymeren verwendet werden. In Tabelle X sind die Eigenschaften dieser Harzmassen zusammen mit denen von Vinylchloridharz (PVC) mit einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von 700, das in Beispiel 1(C) und in der erfindungsgemäßen Harzmasse verwendet wird, angegeben. Die Wetterbeständigkeit wird als Charpy Schlagfestigkeit der Testproben ausgedrückt, die in einem Weather-O-meter (Toyo Rika Co., Typ WF-II) behandelt wurden.

Tabelle X

Modifizie- rungsmittel	Oberflächeneigenschaften des Bahnenmaterials		Preßfolie		Gesamt- Trübung		Wetterbeständigkeit (Charpy Schlag- festigkeit, kg.cm/cm ²)		
	Gesamt- durchl.	Ganz+ Trübung	% (1)	% (2)	% (1)	% (2)	0 Std.	100 Std.	500 Std.
Pfropf- copolymer v. Beispiel 1(B)	91,0	7,4	◎	82,8	13,1	18,1	13,5	12,5	10,4
MBS	90,0	11,4	◎	82,6	16,1	22,5	3,1	1,8	2,1
C1PE	69,2	53,9	X	28,5	95,0	12,0	10,9	3,0	2,6
keines	91,7	7,1	◎	85,3	11,7	2,9	2,8	3,2	3,0

+ die Bewertung ist die gleiche wie in Tabelle VI
(1) und (2) sind gleich wie in Tabelle VI

2557828

- 31 -

Aus Tabelle X ist erkennbar, daß die erfindungsgemäße Vinylchloridharzmasse Bahnenmaterial mit ausgezeichnetem Oberflächenglanz ergibt, wie man ihn niemals unter Verwendung von Acrylelastomeren erhält, und daß sie eine ausgezeichnete Transparenz und Schlagfestigkeiten besitzt. Die Wetterbeständigkeit der erfindungsgemäßen Masse ist ebenfalls ausgezeichnet, was aus der Retention der Schlagfestigkeit nach 1000 Stunden Behandlung bzw. Einwirkung hervorgeht.

609828 / 0968

ORIGINAL INSPECTED

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Transparente Vinylchloridharzmasse mit ausgezeichnetem Oberflächenglanz und Wetterbeständigkeit und Schlagfestigkeit, dadurch **gekennzeichnet**, daß sie enthält: 97 bis 60 Gew.Teile eines Vinylchloridpolymeren und 3 bis 40 Gew.Teile eines Ppropfcopolymeren (B), erhalten durch Emulsionspolymerisation eines Gemisches aus einem aromatischen Vinylmonomeren und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe und dann Polymerisation in Anwesenheit des entstehenden polymeren Latex eines Gemisches aus einem Alkylacrylat mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und einem polyfunktionellen Vernetzungsmittel mit mindestens einer Allylgruppe unter Bildung eines Acrylelastomeren (A) bei der ersten Stufe, wobei die Anteile an Alkylacrylat und an aromatischem Vinylmonomer 50 bis 70 Gew.% bzw. 50 bis 30 Gew.% betragen und wobei die Menge an Vernetzungsmittel, die verwendet wird, 0,1 bis 5 Gew.Teile insgesamt/100 Gew.Teile der Summe an Alkylacrylat und an aromatischem Vinylmonomer beträgt, und Ppropfpolymerisation in Anwesenheit des entstehenden Acrylelastomeren (A) zuerst von Methylmethacrylat und anschließend von einem aromatischen Vinylmonomer in der zweiten Stufe, wobei die Anteile an Methylmethacrylat und aromatischem Vinylmonomer 30 bis 80 Gew.% bzw. 70 bis 20 Gew.% betragen und wobei die Gesamtmenge an Methylmethacrylat und an aromatischem Vinylmonomer, die verwendet wird, 70 bis 20 Gew.Teile/30 bis 80 Gew.Teile des Acrylelastomeren (A) beträgt.
2. Vinylchloridharzmasse nach Anspruch 1, dadurch **gekennzeichnet**, daß das Ppropfcopolymer (B) durch Ppropfpolymerisation in Anwesenheit des Elastomeren (A) zuerst eines Teils des Methylmethacrylats, dann des aroma-

tischen Vinylmonomeren und drittens des restlichen Methylmethacrylats erhalten wird.

3. Vinylchloridharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylacrylat in dem Acrylelastomeren (A) n-Butylacrylat, n-Octylacrylat oder 2-Äthylhexylacrylat ist.

4. Vinylchloridharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das polyfunktionelle Vernetzungsmittel, das mindestens eine Allylgruppe im Molekül enthält und in dem Acrylelastomer (AK) verwendet wird, Allylmethacrylat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanurat ist, wobei die Gesamtmenge, die davon verwendet wird, 0,4 bis 2,5 Gew.Teile beträgt und wobei die Gewichtsanteile des polyfunktionellen Vernetzungsmittels zu dem aromatischen Vinylmonomer und dem Alkylacrylat 0,2 bis 1,5 bzw. 0,2 bis 1,0 betragen.

5. Vinylchloridharzmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 40 bis 20 Gew.Teile insgesamt an Methylmethacrylat und aromatischem Vinylmonomer auf 60 bis 80 Gew.Teile des Acrylelastomeren (A) unter Bildung des Propfcopolymeren (B) aufgepropft werden, wobei die Anteile an Methylmethacrylat und an aromatischem Vinylmonomer 40 bis 60 Gew.% bzw. 60 bis 40 Gew.% betragen.